

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Kazimierz SYKUT

**Kulometryczne mikrooznaczanie związków
organicznych za pomocą nowego typu kulometru
relaksacyjnego**

Część II.

Mikrooznaczanie fenolu i krezoli.

**Микроопределение органических веществ
при помощи нового типа релаксационного кулометра**

Часть II.

Микроопределение фенола и крезолой.

**Coulometrische Mikrobestimmung von organischen Verbindungen
mit Hilfe eines neuen Typus des Relaxationscoulometers**

Teil II.

Microbestimmung von Phenol und Kresolen.

Metoda bromometrycznego oznaczania fenolu wprowadzona przez Landolta (1), modyfikowana następnie przez Wallera (2), Degenera (3), Koppeschaara (4), Seuberta (5), jest podstawową metodą oznaczania fenolu. Modyfikacja jej według Ditz'a (6) stosowana jest do oznaczania krezoli. Metody te oparte są na powstawaniu przy działaniu nadmiarem bromu trójbromopochodnych fenolu i m-krezolu oraz dwubromopochodnych o- i p-krezolu. Ze względu na fakt, że wymienione bromopochodne nie stanowią najwyższego stopnia z bromowania, warunkiem osiągnięcia dokładnych wyników jest ściśle przestrzeganie optymalnych warunków reakcji, tj. stężeń, czasu i temperatury.

Wspomniane metody stanowią mały wycinek metod bromometrycznych służących do oznaczania związków organicznych. Metodami tymi zajmuje się obecnie wielu badaczy, których prace idą

w kierunku zwiększenia zakresu stosowalności i wprowadzenia metod analizy aparaturowej.

Erichsen i Rudolphi (7) przebadali stosowalność metody Koppeschaara do oznaczania jedno, dwu i trójalkilopochodnych fenolu, dzieląc je w wyniku badań na trzy grupy:

I. fenol, 3-metylofenol, 3,5-dwumetylofenol, 3-metylo-5-etylofenol, 3,5-dwuetylofenol.

II. 2-metylofenol, 2,3-dwumetylofenol, 2,5-dwumetylofenol, 2,6-dwumetylofenol.

III. 4-metylofenol, 4-etylofenol, 3,4-dwumetylofenol, 2,4-dwumetylofenol, 2,4, 5-trójmetylofenol, 2,3, 5-trójmetylofenol.

Związki zaliczone do grupy I. przechodzą w trójbromopochodne, do grupy II. w dwubromopochodne i mogą być na tej drodze oznaczone ilościowo. Związki zaliczone do grupy III. nie dają połączeń z bromem o stałych stechiometrycznych stosunkach.

Day - Taggarath (8) zmodyfikował metodę Koppeschaara przez zastosowanie chloraminy — B do wydzielania bromu.

Apar Sing (9) opracował potencjometryczną metodę oznaczania fenolu i amin aromatycznych przy pomocy miareczkowania chloraminą — B.

Van Zyll i Murray (10) przebadali zmiany potencjału redox układu Br_2/Br^- zachodzące pod wpływem związania pewnej ilości bromu przez oznaczaną próbkę fenolu, stwierdzając przydatność tej metody do celów analitycznych.

Ci sami autorzy (11) przebadali warunki kulometrycznego oznaczania fenolu i o-krezolu stwierdzając, że przy stężeniach 1 — 30 mg/50 ml (tj. 0,6 — 0,02 p.p.m) reakcji bromowania nie można doprowadzić do końca. Wydajność bromowania w przypadku fenolu wynosiła 88% przy stężeniu 2,5 mg/50 ml, przy optymalnej wartości $pH = 5$. Zastosowanie tej, jak i poprzednio wspomnianej metody do celów analitycznych wymaga sporządzenia wykresu wzorcowego.

Rozpatrując metodę Koppeschaara i liczne jej modyfikacje pod względem ilości oznaczanej substancji i stosowanych stężeń, należy stwierdzić, że stosowana była w skali makro i pół-mikro przy ilościach substancji od 50 — 0,5 mg/50 ml i rozcieńczeniach od 1:1000 — 1:10.000 a nieprzekraczających wartości 1:100.000. Biorąc pod uwagę fakt, że wydzielanie fenolu i jego pochodnych z analizowanej próbki przeprowadza się przez destylację z parą wodną i otrzymuje się w wypadku małych zawartości tych substancji bardzo rozcień-

czone destylaty — metoda oznaczania fenolu przy dużych rozcieńczeniach nabiera pełnego znaczenia.

Opisana w niniejszej pracy metoda kulometryczna pozwala na szybkie oznaczanie fenolu, krezoli oraz szeregu innych pochodnych zaliczonych przez Erichsena i Rudolphiego do grupy I i II. w ilościach od 2—100 μg i rozcieńczeniach 1:10⁵—1:10⁷ przy użyciu dowolnego typu aparatury kulometrycznej pozwalającej na pomiar ładunku w zakresie 0,1—10 coul.

Należy wspomnieć, że oznaczanie fenolu w rozcieńczeniach 1:10⁸ zostało opracowane (prawie równocześnie z moim, bo w roku 1955) przez Gorbach a, Koch a i Dedic a (12). Podana przez nich metoda polega na zastosowaniu odczynnika Gibbsa (0,4 g iminy 2,6 dwubromo-N-chloro-p-benzochinonu w 100 ml MeOH) i pomiarach ekstynkcji w paśmie 590—610 μm przy pomocy precyzyjnego spektrofotometru.

W porównaniu z metodą spektrofotometryczną, metodę kulometryczną cechuje większa uniwersalność i dostępność aparatury, którą można zbudować samodzielnie bez większych trudności.

Podana w tej pracy metoda kulometryczna nie była nastawiona na maksymalną dokładność pomiaru, gdyż czułość 0,01 $\mu\text{g}/\text{ml}$ jest w większość wypadków wystarczająca i sądzę, że przy specjalnych wymaganiach może być jeszcze zwiększona.

Zasada oznaczenia

Na podstawie prac van Zylla i Murray'a (11) oraz pomiarów przeprowadzonych przeze mnie mogę stwierdzić, że kulometryczne oznaczanie fenolu i pochodnych na drodze bezpośredniego bromowania nie da się zrealizować. Oznaczenie staje się możliwym nawet w wypadku bardzo dużych rozcieńczeń z chwilą działania nadmiarem bromu.

Metoda kulometryczna polegająca na wydzielaniu nadmiaru bromu, odczekaniu ukończenia reakcji i katodowego zredukowania nadmiaru bromu komplikuje się ze względu na konieczność wprowadzenia pomocniczego odpowiednio dobranego układu redox oraz zastosowania specjalnej konstrukcji naczynka pomiarowego zapobiegającego stratom bromu.

Zastosowane przeze mnie metoda polega na bromowaniu oznaczonej substancji nadmiarem bromu wydzielanego z roztworu $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ i związaniu pozostałego po reakcji bromu za pomocą

roztworu KSCN użytego w nadmiarze. Nadmiar ten (a) oznacza się następnie na drodze kulometrycznego bromowania. W osobnej próbie ustala się nadmiar rodanku (b) względem bromianu przy użyciu tych samych objętości roztworów bromianu i rodanku. Przy zastosowaniu kulometru relaksacyjnego obie te wartości (a i b) wyrażają się pewną liczbą impulsów. Z różnicy ich wylicza się ilość oznaczanej substancji.

Koncentracje roztworów dobrano w sposób następujący:

60	μg	—	równoważników	Br ₂
5	—	20	„	„
63	—	66	„	„
				oznacz. subst.
				KSCN
objętość roztworu 50—70 ml.				

Dla niższych stężeń można stosować roztwory bardziej rozcieńczone.

	15	μg	—	równoważników	Br ₂
0,5	—	5	„	„	oznacz. subst.
18	—	20	„	„	KSCN
objętość roztworu 50 ml.					

Bromowanie przebiegało w środowisku 1 n HCl przy koncentracji KBr ca 40 g/l w temperaturze 10°C. W tych warunkach ukończenie reakcji następowało w ciągu 4—5 minut. Fenol i m-krezol przechodzą w trójbromopochodne, o- i p-krezol w dwubromopochodne. Rodanek potasu reaguje z bromem przechodząc w siarczan i cyjanek. Szczegóły dotyczące kulometrycznego oznaczania rodanku zawarte są w mojej poprzedniej pracy (13).

Aparatura

Pomiary kulometryczne przeprowadzono przy użyciu kulometru relaksacyjnego opisanego w I. części powyższej pracy (15).

Aparat ten umożliwia przeprowadzenie pomiarów kulometrycznych przy dowolnie regulowanym w czasie trwania pomiaru natężeniu prądu i wyznacza ilości elektryczności od 0,1—10 coul. z średnią dokładnością 0,5%. Ilość ładunku oblicza się dzieląc wskazania licznika przez stałą kalibracji.

Aparat został ostatnio udoskonalony przez zastosowanie wskaźnika pozwalającego na ciągłą kontrolę stanu aparatu bez sprawdzania stałej kalibracji. Układ wskaźnikowy składający się z mikroamperomierza (0—30 μA) zablokowanego kondensatorem o pojemności 200 μF włączono w miejsce przewodu łączącego kondensator C₁

z masą układu (rys. 2). Wychylenie wskazówki mikroamperomierza jest funkcją częstości impulsów.

Pomiary kulometryczne prowadzono w odkrytym naczynku, prądem ca 5 mA, korzystając z czwartego zakresu pomiarowego. W pobliżu punktu równoważnego obniżano natężenie prądu do 2 mA. Punkt równoważny określano przy pomocy wskaźnika polaryzacyjnego (dead-stop) z katodą platynową o pow. 7,5 cm² i anodą 0,05 cm², przy napięciu polaryzacji 250 mV.

Przygotowanie roztworów i wykonanie oznaczeń

Do sporządzania roztworów użyto następujących preparatów:

Fenol F.O.Ch. Gliwice chem. czysty	m-krezol F.O.Ch. Gliwice czysty
o-krezol F.O.Ch. Gliwice czysty	p-krezol „Light” Anglia przep. Gliwice (czystości nie podano).

Preparaty poddano oczyszczeniu. Roztwory nastawiono ze świeżo przedestylowanych preparatów. 0,2—0,5 g substancji odważano w naczynku wagowym zawierającym kilka ml wody i po przeniesieniu do kolby miarowej rozcieńczono do 250 lub 500 ml. Stężenie tych roztworów oznaczano w wypadku fenolu i m-krezolu metodą Koppeschaara, w wypadku o- i p-krezolu metodą Ditza. W przypadku fenolu, m- i p-krezolu otrzymano wyniki zgodne z koncentracją wyliczoną z odważki w granicach 0,5⁰%. O-krezol zawierał domieszkę m-krezolu wykazywał temperaturę krzepn. 28,5°C. Oznaczenie metodą Ditza dało wyniki 0,5180, 0,5175 g/500 ml w przeliczeniu całkowitego zużycia bromu na o-krezol gdy koncentracja roztworu wyliczona z odważki wynosiła 0,4937 g/500 ml. Preparatu nie oczyszczano dalej a wyniki kulometrycznych oznaczeń o-krezolu nmieszczone w tabl. II liczone są na o-krezol i odniesione do koncentracji 0,5177 g/500 ml (autorowi chodziło o porównanie metody kulometrycznej z metodą klasyczną). Oznaczenia przeprowadzano przy użyciu aparatury wzorowanej na metodzie D'Ansa-Mattnera (14), zapobiegającej stratom bromu podczas oznaczania.

Tak przygotowane roztwory rozcieńczono do żądanej koncentracji, pobierając do znczeń próbki o objętości od 5 do 15 ml. Próbki te odmierzone do kolby miarowej à 100 ml, dodawano 25 ml roztworu ca. 0,0025 n względem KBrO₃ i 0,5 n względem KBr i po wymieszaniu wprowadzono 10 ml 6 n HCl. Kolbę zamykano i po

upływie 4—5 minut wprowadzano z pipety 10 ml roztworu rodanku potasu o koncentracji tak dobranej, aby jego nadmiar w stosunku do wprowadzonej ilości bromianu wynosił 50—100 μg .

Zawartość kolbki uzupełniano do 100 ml roztworem podstawowym o składzie 36 g HCl + 40 g KBr/litr.

Z kolbki pobierano następnie 25 ml roztworu i przenoszono do naczynka pomiarowego, uzupełniano do objętości 40 ml elektrolitem podstawowym i oznaczano kulometrycznie zawartość KSCN. Nadmiar rodanku względem bromianu ustalono w analogiczny sposób w oddzielnej próbce. Straty bromu przy tego rodzaju postępowaniu są bardzo małe i nie obciążają wyniku ze względu na ich wzajemną kompensację. Zawartość substancji w oznaczanym roztworze obliczano posługując się wzorem:

$$m = \frac{E}{F} \cdot \frac{n_1 - n_2}{K_0}$$

w którym

$\frac{E}{F}$ = równoważnik elektrochemiczny oznacz. subst.

n_1 = ilość impulsów zarejestrowana podczas oznaczania badanej próbki

n_2 — ilość impulsów zarejestrowana przy oznaczaniu nadmiaru rodanku względem bromianu

K_0 = stała kalibracji aparatu dla danego zakresu pomiarowego (imp./coul.).

stosując następujące wartości równoważników:

Fenol	$M = 94,1086$	$E = \frac{M}{6} = 15,6847$	$\frac{E}{F} = 1,62533 \cdot 10^{-4}$	log. 0,21094—4
m-krezol	$M = 108,135$	$E = \frac{M}{6} = 18,0224$	$\frac{E}{F} = 1,8675$	„ „ 0,27127—4
o p-krezol	$M = 108,135$	$E = \frac{M}{4} = 27,0357$	$\frac{E}{F} = 2,8014$	„ „ 0,44737—4
KSCN	$M = 97,170$	$E = \frac{M}{6} = 16,195$	$\frac{E}{F} = 1,6782$	„ „ 0,2248 ⁵ —4

Wyniki oznaczeń zestawione są w tabelce I, II, III i IV. W kolejnych kolumnach umieszczono: 1. p., wyniki kilku równoległych oznaczeń, średnią tych oznaczeń, zawartość substancji w oznaczonej próbce, różnicę między tymi dwoma wartościami.

Tabl. I

Fenol

L. p.	Zawartość fenolu oznaczona kulometrycznie μg			średnio μg	Zawartość we wzorcu μg	Δ μg
1	2,89	3,03		2,96	2,78	+ 0,2
2	5,02	6,05		5,98	5,56	+ 0,4
3	8,95	8,95		8,95	8,34	+ 0,6
4	11,3	10,9	11,4	10,2	11,10	+ 0,9
5	23,05	23,03	23,17	23,08	22,21	+ 0,8
6	34,22	34,22		34,22	33,32	+ 0,9
7	40,16	40,55		40,35	40,23	+ 0,1
8	79,92	80,18		80,05	80,46	- 0,4

Tabl. II

o-krezol

L. p.	Zawartość o-krezolu oznacz. kulometrycznie μg			średnio μg	Zawartość we wzorcu μg	Δ μg
1	42,44	42,21	42,0	42,33	42,22	+ 0,1
2	52,8	52,8	52,8	52,8	52,9	+ 0,1
3	79,35	79,13	78,68	78,05	79,3	- 0,2
4	84,65	84,9			84,44	+ 0,3

Tabl. III

m-krezol

L. p.	Zawartość m-krezolu oznacz. kulometrycznie μg			średnio μg	Zawartość we wzorcu μg	Δ μg
1	18,2	18,2	17,6	18,0	17,0	+ 1
2	34,1	33,4	34,2	33,9	33,3	+ 0,6
3	53,7	53,5	54,0	53,7	53,5	+ 0,2
4	68,4	67,8	67,3	67,8	67,0	+ 0,8
	67,9					

Tabl. IV

p-krezol

L. p.	Zawartość p-krezolu oznacz. kulometrycznie μg			średnio μg	Zawartość we wzorcu μg	Δ μg
1	12,9	13,2		13,05	12,3	+ 0,7
2	45,22	44,55	45,87	43,88	44,35	+ 0,5
3	88,87	88,65	88,55	88,69	88,69	± 0

Średni błąd przytoczonych 50 oznaczeń wynosi ca 0,5 μg , największe obserwowane odchylenia nie przekraczają 1 μg . Przeciętna dokładność pomiarów 0,5 μg przy ilościach oznaczanej substancji 2—100 μg w rozcieńczeniu 1 : 10⁵—1 : 10⁷ jest zupełnie wystarczająca dla celów praktycznych. Sądzę, że w razie potrzeby było by możliwym zarówno podwyższenie dokładności jak i oznaczenie ilości poniżej 1 μg .

Metoda może służyć poza tym do oznaczania innych związków organicznych, które podobnie jak fenol nie dają się oznaczać na drodze bezpośredniego bromowania.

LITERATURA

- Landolt H. — Ber. 4, 770 (1871).
- Waller — Chem. News 43, 152 (1873).
- Degener P. — Journ. prakt. Chem. 17, 390 (1878).
- Koppeschaar W. F. — Ztschr. f. anal. Chem. 15, 233 (1876).
- Seubert — Arch. Pharm. 218, 321 (1881).
- Ditz — Ztschr. f. angew. Chem. 13, 1050 (1900).
- Erichsen L. v., Rudolphi N. — Erdöl u. Kohle 8, 16—19 (1955).
- Taggarat Day — Chem. Abstr. 22, 2124 (1928).
- Singh Apar — J. Ind. Chem. Soc. 31, 609—11 (1954).
- Zyll C. N. van, Murray K. A. — S. African. Ind. Chemist. 8, 222—226 (1954).
- Zyll C. N. van, Murray K. A. — S. African. Ind. Chemist. 8, 243—5 (1954).
- Gorbach G., Koch O. G., Dedic G. — Microchem. Acta 882—7 (1955).
- Sykut K. — Ann. UMCS VIII, 9, 83—94 (1953).
- D'Ans J., Mattner J. — Angew. Chem. 2, 45 (1951).
- Sykut K. — Ann. UMCS Vol. IX, 9, Sec. AA (1954).

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе описан метод определения микрограммовых количеств фенола и крезолов с помощью релаксационного кулометра. Этот прибор усовершенствованный в последнее время применением индикатора калибровки, измеряет количество электричества от 0,1—10 кул. со средней точностью 0,5%, позволяет проводить измерения довольно регулируемым током.

Метод основан на бромировании исследованного вещества бромом выделяемым с раствора $KBrO_3 + KBr$, связании избытка брома раствором $KSCN$ и кулонометрическом определении этого избытка (а). В параллельной пробе обозначается избыток родапида (b) относительно бромата, при применении тех самых объемов растворов, аналогичным способом. Обе величины (а и b) изображаются определенными числами импульсов (n_1 и n_2) зарегистрированных во время измерения через счетчик прибора. Количество определяемого вещества вычисляется по формуле;

$$m = \frac{E}{F} \cdot \frac{n_1 - n_2}{K_0}$$

где $\frac{E}{F}$ — электрохимический эквивалент определяемого вещества.

K_0 — постоянная калибровки данного предела измерения. Метод позволяет быстро определить 2 — 100 μg фенола и ряда его производных о концентрации $1:10^5$ — $1:10^7$ со средней ошибкой 0,5 μg (0,01 $\mu g/ml$), а также может быть применен для определения других органических веществ, которые подобно фенолу невозможно определить путем прямого кулонометрического бромирования.

Результаты определений фенола, о, м, п — крезолов составлены в табл. I, II, III, IV.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde die Methode zur Bestimmung von Phenol und Kresolen in Mikrogrammengen mit Hilfe des in voriger Arbeit beschriebenen Relaxationscoulometers angegeben (1). Dieser Apparat, letzters durch Anwendung eines Kalibrationsanzeigers verbessert, misst die Elektrizitätsmenge von 0,1—10 coul. mit einer mittleren Genauigkeit von 0,5% und erlaubt die Durchführung der Messungen bei beliebiger Stromstärke.

Die Methode beruht auf dem Bromieren der zu bestimmenden Substanz mit Brom, das aus der $KBrO_3$ KBr-Lösung ausgeschieden wurde. Sein Überschuss wird mit der KSCN-Lösung gebunden und der Überschuss der letzteren wird coulometrisch bestimmt. (a).

Gleichzeitig wurde in ähnlicher Weise der Überschuss von Rhodanid im Verhältnis zu Bromat (b) festgestellt, wobei dieselben Volumina der Lösungen angewandt wurden. Beide Werte (a und b) werden mit gewissen Zahlen von Impulsen ausgedrückt (n_1 und n_2), die durch den Apparatzähler registriert werden. Die Menge der zu bestimmenden Substanz wird nach der Formel berechnet,

$$m = \frac{E}{F} \cdot \frac{n_1 - n_2}{K_0}$$

wo $\frac{E}{F}$ — dem elektrochemischen Äquivalent der zu bestimmenden Substanz,

K_0 — der Kalibrationskonstante des gegebenen Messbereiches imp./coul. gleicht.

Die Methode erlaubt eine schnelle Bestimmung von 2—100 μg Phenol und einer Reihe seiner Derivate in Verdünnungen von $1 : 10^5$ — $1 : 10^7$, bei mittlerem Fehler 0,5 μg (0,01 $\mu g/ml$). Sie kann auch zur Bestimmung anderer organischer Verbindungen angewandt werden, die sich coulometrisch, ähnlich wie Phenol, durch direktes Bromieren nicht bestimmen lassen.

Die Ergebnisse der Bestimmungen von Phenol und o- m- p-Kresol sind in den Tabellen I., II., III. und IV. zusammengestellt.